

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-311264

(43)Date of publication of application : 22.11.1993

(51)Int.Cl. C22B 11/00
C22B 61/00

(21)Application number : 04-090203

(71)Applicant : NIKKO KINZOKU KK

(22)Date of filing : 16.03.1992

(72)Inventor : OTO SHUICHI

(54) METHOD FOR RECOVERING VALUABLE MATTER BY WET PROCESS TREATMENT OF COPPER ELECTROLYZING SLIME

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the straight return of a filtrate after recovery of the valuable matter to an electrolyzing stage at the time of the wet process treatment of copper electrolyzing anode slime and to increase the rate of leaching Se, Te, etc., so as to prevent an increase in the demand for corrosion resistance of the material quality of a cell.

CONSTITUTION: The anode slime is subjected to a leaching treatment at $\geq 180^{\circ}$ C liquid temp. and under a pressurization condition by an oxygen enriched gas having $\geq 5\text{kg/cm}^2$ oxygen partial pressure to obtain a leaching liquid. Chlorine ions are added to this leaching liquid to desilver the liquid. Silver is electrolytically recovered from the soln. prepd. by dissolving the resulted solid component with a sodium thiosulfate soln. The silver is otherwise recovered by dissolving the reactant of the solid content and soda ash. Selenium and tellurium are recovered by adding copper to the sulfuric acid acidic leaching liquid after the desilvering.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.06.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

技術表示箇所

C 2 2 B 11/ 04

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-90203

(22)出願日 平成4年(1992)3月16日

(71)出願人 592258063

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72)発明者 大戸 修一

大分県北海部郡佐賀関町大字関3の3382番

地日本鋁業株式会社佐賀関製錬所内

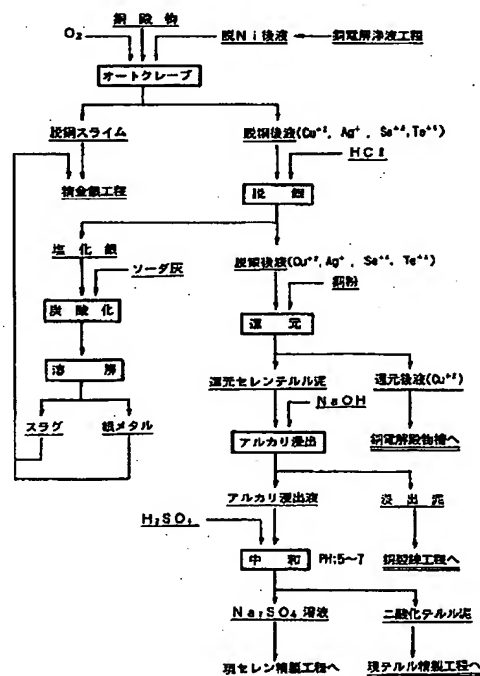
(74)代理人 弁理士 村井 卓雄

(54)【発明の名称】 銅電解アノードスライムの湿式処理による有価物回収方法

(57) 【要約】

【目的】 銅電解アノードスライムの湿式処理に際し、有価物回収後の濾液をそのまま電解工程にもどすことができ、かつ Se、Te などの浸出率を高くし、槽の材質の耐食性の要求を高くしない。

【構成】 アノードスライムを硫酸酸性溶液中で液温が180℃以上かつ酸素分圧5 kg/cm²以上の酸素富化ガスによる加圧条件下で浸出処理して浸出液を得、浸出液に塩素イオンを添加して脱銀し、得られる固形分をチオ硫酸ナトリウム溶液で溶解した溶液から銀を電解回収するか、あるいは固形分とソーダ灰の反応物を溶解して銀を回収するとともに、脱銀後の硫酸酸性浸出液に銅を添加してセレンおよびテルルを回収する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅電解アノードスライムの湿式処理による有価物回収方法において、アノードスライムを硫酸酸性溶液中で液温が180℃以上かつ酸素分圧5kg/cm²以上の酸素富化ガスによる加圧条件下で浸出処理して浸出液を得、該浸出液に塩素イオンを添加して脱銀し、得られる固形分をチオ硫酸ナトリウム溶液で溶解した溶液から銀を電解回収するか、あるいは前記固形分とソーダ灰の反応物を溶解して銀を回収するとともに、脱銀後の硫酸酸性浸出液に銅を添加してセレンおよびテルルを回収することを特徴とする銅電解アノードスライムの湿式処理による有価物回収方法。

【請求項2】 銅電解アノードスライムの湿式処理による有価物回収方法において、アノードスライムを硫酸酸性溶液中で液温が180℃以上かつ酸素分圧5kg/cm²以上の酸素富化ガス加圧条件下で浸出処理して浸出液を得、該浸出液に塩素イオンを添加して脱銀し、得られる固形分をチオ硫酸ナトリウム溶液で溶解し、得られる用役から銀を電解回収するか、あるいは前記固形分とソーダ灰の反応物を溶解して銀を回収するとともに、脱銀後の硫酸酸性浸出液に銅を添加してセレンおよびテルルを回収し、還元セレン、テルル泥を苛性ソーダ溶液中で常圧下で空気酸化して溶解し、この溶液を中和してテルルを固形分として回収し、セレンを溶液中に残すことを特徴とする銅電解アノードスライムの湿式処理による有価物回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銅電解精製工程より産出するアノードスライムからの有価物回収方法に関するものであり、さらに詳しく述べるならば湿式法により有価物である銀、セレン及びテルルを回収する方法に関するものである。このアノードスライムは有価物としてAg, Se, Te, Au, Ptなどを含むが、これらの有価物を回収するために一般に乾式法が行われている。

【0002】

【従来の技術】 従来、上記有価物を含むアノードスライムからSe, Teを分離する精製法として、アノードスライムを硫酸化焙焼もしくは酸化焙焼しSeをSeO₂として昇華分離して、得られた焙焼物を還元溶解後ソーダ処理し、Teをソーダからみ(Na₂TeO₃)として分離する方法が行われていた。しかしながら、この方法では有価物の回収率が50%程度と低く、しかもSeO₂, SO₂などの有害ガスの発生が避けられない。

【0003】 一方、アノードスライムから有価物を湿式法で回収する方法も公知であり、それによると、アノードスライムをH₂SO₄, FeSO₄などを添加した溶液中でオートクレーブにより浸出する(日本鉱業会誌、Vol. 84, No. 963(1968. 7)、第846～851頁、参照)。ここで硫酸鉄は、硫酸に対して

不溶性のNiをアノードスライムからCuとともに溶解させるための酸化剤であり、不溶性Niが分銀工程で多量のAu, Agを含んだ半製品となることを避けるものである。また、オートクレーブ浸出液からHCl添加により分離したAgClをHCl酸性溶液中でFe置換しAgメタルとする。

【0004】 さらに上記方法ではオートクレーブ浸出液には塩酸を添加して塩化銀を沈殿せしめ、溶解しているSeはSO₂ガスを吹き込んで酸化し粗セレンとして回収する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の公知の有価物湿式回収方法では鉄イオンをアノードスライムの溶解液に添加することにより、Ag, Se, Teなどの有価物を固形分として回収後の濾液(例えば、Cu50g/L, As7g/L, 遊離H₂SO₄100g/Lを含有する)がFe²⁺, Na等を含むことになり、濾液を電解工程にそのまま戻すことができず、鉄などの除去工程が必要になるために工程が複雑となり経済性が低い。

【0006】 またこの公知の方法では、オートクレーブ浸出液から分離したAgClをHCl酸性溶液中でFe置換するための反応槽の材質が問題になり、そのためのコストが問題となる。さらに、公知の方法では、Seの浸出効率が80～89%と低いという問題がある。Teの浸出率は70～80%とやはり同様の問題がある。

【0007】 したがって、本発明は有価物回収後の濾液をそのまま電解工程にもどすことができ、かつSe, Teなどの浸出率が高く、槽の材質の耐食性の要求が高くないとの特徴をもつオートクレーブによる銅電解アノードスライム処理法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、アノードスライムからの有価物回収方法を種々検討を重ねた結果、Ag, Se, Teの回収方法としては、アノードスライムを硫酸酸性溶液中で液温が180℃以上かつ酸素分圧5kg/cm²以上の酸素富化ガスによる加圧条件下で浸出処理して浸出液を得、該浸出液に塩素イオンを添加して脱銀し、得られる固形分をチオ硫酸ナトリウム溶液で溶解した溶液から銀を電解採取するか、あるいは前記固形分とソーダ灰の反応物を溶解して銀を回収するとともに、脱銀後の硫酸酸性浸出液に銅を添加してセレンおよびテルルを回収することを特徴とする方法の発明を完成し、

【0009】 さらに、Ag, Se, Teを回収し、SeとTeを分離する方法としては、アノードスライムを硫酸酸性溶液中で液温が180℃以上かつ酸素分圧5kg/cm²以上の酸素富化ガス加圧条件下で浸出処理して浸出液を得、該浸出液に塩素イオンを添加して脱銀し、得られる固形分をチオ硫酸ナトリウム溶液で溶解し、得

られる溶液から銀を電解採取するか、あるいは前記固形分とソーダ灰との反応物を加熱溶解して銀を回収するとともに脱銀後の硫酸酸性浸出液に銅粉を添加してセレンおよびテルルを回収し得た還元セレントル泥を苛性ソーダ溶液中で常圧下で空気酸化して溶解し、この溶液を中和してテルルを固形分として回収し、セレンを溶液中に残すことを特徴とする方法の発明を完成した。

【0010】本発明者らは、上記目的を達成するために種々検討を重ねた結果、アノードスライムを硫酸酸性溶液で液温が180℃以上かつ酸素分圧5kg/cm²以上の酸素富化ガス加圧条件下で浸出処理して浸出液を得、該浸出液と塩素イオンを接触せしめ、得られる固形分をチオ硫酸ナトリウム溶液で溶解し、得られる溶液から銀を電解採取するかあるいはソーダ灰と混合後得られる固形分を溶解することにより効率的に銀をセレン及びテルルから分離・回収できることを見出した。以下本発明の構成を詳しく説明する。

【0011】アノードスライムは銅電解工程から産出するものであって、その組成は一般にCu:20~30wt%, As:2~5wt%, Te:1~5wt%, Se:5~15wt%, Ag:10~20wt%, Au:0.5~2wt%, Pb:5~10wt%である。

【0012】上記組成範囲内のアノードスライムを下記条件でオートクレーブ浸出した結果を図2を参照して説明する。

スラリー濃度:50g/L

H₂SO₄濃度:200g/L

酸素分圧:10kg/cm² (酸素25体積%富化空気)

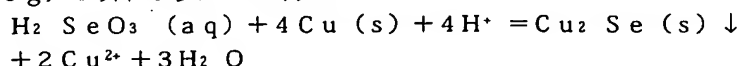
回転数:800rpm

加熱温度(加圧酸素浸出温度):80~250℃

【0013】図2には、加圧酸素浸出温度に対する各価値成分の浸出率が示されている。同図より加圧浸出温度が180℃となると、有価成分、特にSe、Agの浸出率が急激に高くなることがわかる。この結果より本発明においては加圧浸出温度を180℃以上に限定した。

【0014】また、オートクレーブの加圧ガスを空気とすると圧力が高くなるとともに、浸出率が高くなる傾向はあるものの、Se、Te、Agの浸出率が低い。これに対して加圧ガスとして酸素富化ガスを使用し、酸素分圧を5kg/cm²とすることにより、浸出率をCu:99%以上、Ag:85%以上、Se:95%以上、Te:85%以上として浸出することが可能になる。酸素富化率は25体積%以上が好ましい。

【0015】浸出に使用する硫酸はアノードスライム固形分1kg当り2~5kgが好ましい。硫酸としては銅電解浄液段階からの脱Ni後液を使用することができるが、そのNi濃度は20g/L以下であることが好まし



い。以上の浸出後のスライム(「脱銅スライム」と言われる)は未浸出のAuを高濃度に含有するので、通常の精金銀工程にて処理し、これらの有価物を回収する。

【0016】オートクレーブ浸出により得られた脱銅後液にHClを添加する脱銀工程では塩化銀が得られる。浸出液に塩素イオンを好ましくは化学当量の1.05倍以上添加してAg⁺をAgClとして固定し脱銀する。塩素イオンとの接触はHCl水溶液を付加するか、あるいはCl₂とSO₂を同時に吹き込むことにより行う。

【0017】塩素イオンの添加量はAgの1kg当り0.34~0.36kgが、チオ硫酸ナトリウム溶液は10~20wt%の濃度が、それぞれ好ましい。Agの電解採取条件は通常のものである。

【0018】脱銀後液中のCl⁻濃度は30mg/L以下に抑制することができる。その後の固液分離後得られる固形分(塩化銀)をチオ硫酸ナトリウム溶液で溶解し、得られる溶液から銀を電解採取する。塩化銀70gを200g/L-Na₂S₂O₃溶液1Lにリパルプし、約60分間常温下で攪拌した結果、塩化銀がほぼ完全に溶解し、次の組成を示す銀溶解液が得られる。

Ag:51.6g/L

Sb:0.10g/L

As:0.01g/L

【0019】銀-チオ硫酸ナトリウム溶液から通常の銀電解採取により効率よく電着銀を回収することができる。電解条件及び電解成績は例えば以下のとおりである。

電解条件

陰極:ステンレス(SUS316)

電流密度:100A/m²

極間(電極面間)距離:50mm

電解液温度:25~28℃

液循環量:200cc/min(電解液量-4L)

電解成績

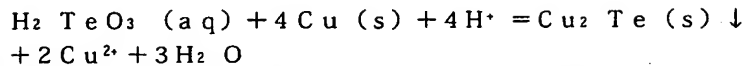
電流効率:85wt%

電解電圧:2~3V(平均)

電着銀品位:99wt%以上

【0020】あるいは固形分とソーダ灰と混合して炭酸化し、炭酸銀を加熱分解し銀メタルとしてその他の有価分から分離・回収することができる。ソーダ灰と混合による炭酸化は700~1100℃で行うことが好ましい。精金銀工程にて銀を分離・精製する。

【0021】脱銀後液中のSe⁴⁺およびTe⁴⁺は好ましくは60℃以上に加熱攪拌しながら、Cu粉を添加して、次式により還元Se、Te泥として固定分離することができる。銅源として銅板でも効率良く還元を行うことができる。



【0022】図3は、還元温度80℃、硫酸濃度100g/L、銅粉添加量21g/L、攪拌速度600rpmの条件で脱銀後液中のSe⁴⁺およびTe⁴⁺を還元した実験結果を示し、後液中の濃度(g/L)低下を示す。この結果より効率よく還元Se、Teを固定分離できることがわかる。

【0023】還元後液はCu²⁺イオンを一般に20~40g/L、SO₄²⁻イオンを一般に100~200g/L含有し、Feイオンなどを含有しないのでそのまま銅電解槽に戻すことができる。

【0024】銅粉添加により得られた還元セレン・テルル泥は通常60~75wt%の金属Cuを含んでいるので、例えば50~150g/Lの濃度とpH12以上の苛性ソーダ溶液によりリバルブして、常圧下で空気酸化してSeとTeを浸出して、銅を浸出泥中に分離する。空気の吹込量は500~1000L濃度(O₂)・モル(Se、Te)の割合が好ましい。常圧酸化を行うのは効率及び経済性の理由からである。また浸出温度は60

~80℃が好ましい。

【0025】上記組成範囲内の還元セレン・テルル泥を下記条件で酸化浸出した結果を図4に示す。

スラリー濃度：100g/L

NaOH濃度：50g/L

空気吹込量：1L/min

回転数：700rpm

浸出温度：80℃

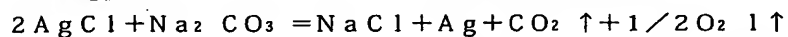
【0026】図4より、比較的容易にSeとTeを同時に浸出できることが分かる。空気浸出後に、例えば硫酸により浸出溶液を中和することによりSeとTeをほぼ完全に分離することができる。図4に関連して説明した条件で浸出したアルカリ浸出液(Na₂SeO₃、Na₂TeO₃)に濃硫酸を添加し、pH6に中和することにより、表1に示す生成物を得た。

【0027】

【表1】

生成物	Se	Te	Cu	Sb
Na ₂ SeO ₃ (g/L)	30.5	0.10	0.00	0.20
二酸化テルル泥 (wt%)	0.17	67.53	0.05	0.02

【0028】表1よりSe⁴⁺とTe⁴⁺をほぼ完全に分離可能であることが分かる。オートクレーブ浸出により得られた脱銅後液にHClを添加する脱銀工程で得られた塩化銀に対しNa₂CO₃を重量比で1:0.5~1.



【0029】

【作用】以上説明したように、オートクレーブ浸出温度の特定、酸素富化ガスの使用及び酸素分圧の特定により有価分を高い浸出率でオートクレーブ浸出することができる。また、Agの回収はAgClを経て電解あるいはソーダ処理によるので、処理溶液のpHを過度に低くすることなく効率よく回収できる。Agとともに浸出したSe、Teを銅粉の添加により還元するので、これらも高い回収率で回収することができ、還元後液をそのまま銅電解工程に戻すことができる。

【0030】

【実施例】以下本発明の実施例を図1のフローシートにより説明する。銅電解のアノードスライム(銅殿物)は組成がCV:25.4wt%, As:4.3wt%, Te:3.1wt%, Se:11.6wt%, Ag:18.4wt%, Au:1.54wt%, Pb:6.3wt%であり、以下これが1kgであることを前提として処理液等の物量を説明する。

0、好ましくは1:0.6の割合で混合し、混合物を好ましくは1000~1100℃で加熱し、次式の反応により銀メタル(Ag品位99wt%以上)として容易に回収することができる。

【0031】オートクレーブ内に、前記銅殿物1kgとともに銅電解浄液工程からの脱Ni後液(遊離H₂SO₄:200g/L, Ni:8.5g/L含有)10Lを入れ、190℃に加熱した10kg/cm²に酸素加圧して浸出を行った。この結果脱銅スライムが431g得られ、その組成はCu:0.3wt%, As:0.1wt%, Te:0.07wt%, Se:0.05wt%, Ag:19.5wt%, Au:1.54wt%, Pb:14.6wt%のものであり、以下これが1kgであることを前提として処理液等の物量を説明する。

【0032】オートクレーブ浸出により得られた脱銅後液は10Lであり、組成はCu:25.1g/L, As:3.67g/L, Te:2.79g/L, Se:10.9g/L, Ag:10g/L, Ni:7.2g/L, 遊離H₂SO₄:100g/L, TCl(全塩素):30mg/Lであった。このときの浸出率はAg:54.3wt%, Te:90wt%, Se:94wt%であった。

【0033】続いて、脱銅後液にHClを36.7g、100wt%塩酸の形態で添加して、脱銀を行い、塩化銀144gを沈殿させ、固液分離により固形分として回収した。回収された塩化銀の組成はAg:70.0wt%, TCl(全塩素):24.3wt%脱銅後液はSe, Teを回収した後、組成がCu:42.0g/L, Se:0.1g/L, Te:0.1g/L, 遊離H₂SO₄:66g/Lとなった。この硫酸銅溶液を銅電解工程に戻し、銅を回収するとともに硫酸を電解質として利用した。

【0034】塩化銀にソーダ灰(Na₂CO₃)を添加し混合1000℃に加熱し、塩化銀の炭酸化を行ったところ、106gの銀メタル(組成Ag99wt%)と、57gのスラグ(組成NaCl:98wt%, Ag:0.01wt%)が得られた。銀メタルとスラグは精金銀工程に送り、金銀を回収した。

【0035】脱銀後液(容量が10L:組成はCu:23.9g/L, As:3.67g/L, Te:2.66g/L, Se:10.9g/L, Ag:0.01g/L, Ni:7.2g/L, 遊離H₂SO₄:100g/L, TCl(全塩素):30mg/L)に銅粉466gを添加した。この結果得られた還元後液は11Lであり、その組成はCu:42.0g/L, Te:0.1g/L, Se:0.1g/L, 遊離H₂SO₄:66g/Lであった。この還元後液を銅電解物槽へ戻した。

【0036】脱銀後液に銅粉添加後の還元セレン・テルル泥は423gであり、組成はSe:26.9wt%, Te:6.6wt%, C:65wt%, 全SO₄:1.5wt%であった。これにNaOH:160gを添加しアルカリ浸出を行い、4.3Lのアルカリ浸出液(Se:24.8g/L, Te:6.0g/L, pH≧12)を得た。一方、433gの浸出泥が得られ、その組成はCu:65wt%, Se:1.5wt%, Te:0.44wt%であり、銅を回収するために銅製錬工程に戻した。

【0037】アルカリ浸出液(Se:24.8g/L, Te:6.0g/L, pH≧12)にH₂SO₄:58g(100%H₂SO₄)を添加してpH=5~7に中和したところ、Na₂SeO₄溶液(組成、Se:23.7g/L, Te:0.1g/L, pH≒6.94.5Lと、二酸化テルル泥(Se:0.1wt%, Te:67.5wt%, Cu:0.05wt%, Sb:0.02wt%)34.3gとに分離された。Na₂SeO₄溶液はセレン回収工程に、二酸化テルル泥はテルル回収工程に送り、それぞれの有価分を回収した。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によりアノードスライムからの銀の回収が湿式法で可能になり、また以下のような利点がもたらされた。

(イ) Ag, Se, Teを除去した後の硫酸銅溶液を直接銅電解工程に戻すことができるので、処理効率が高くなりかつ使用原料を削減することができる。

(ロ) また、オートクレープ浸出液にSe, Teが高収率で回収される。

(ハ) 処理の連続化・自動化が容易であるため、金銀が分離・精製工程に停滞する日数が大幅に短縮され、しかも省力化が可能になる。

(ニ) アノードスライムからのSe, Teの湿式分散により、有害物(SeO₂, TeO₂, SO₂)の取扱いがなくなり、作業環境の大幅な改善が可能となる。

【図面の簡単な説明】

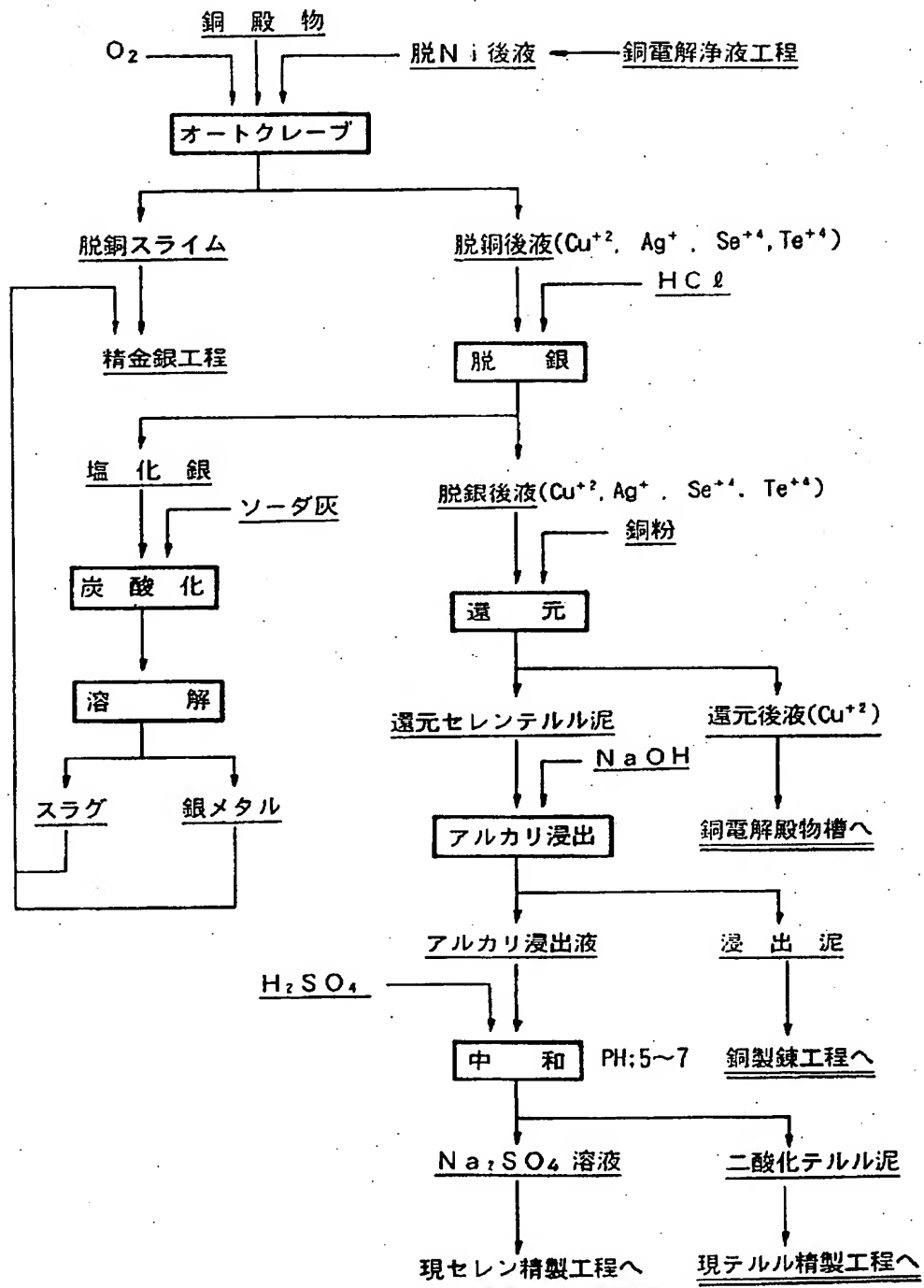
【図1】本発明法の一実施例を示すフローチャートである。

【図2】加圧酸化浸出温度と浸出率の関係を示すグラフである。

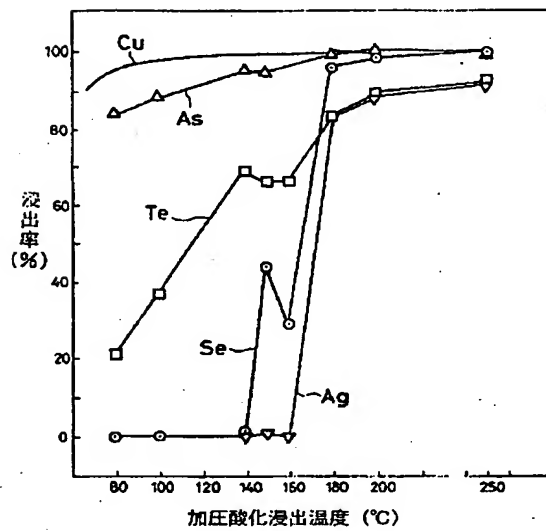
【図3】銅粉添加によるセレンとテルルの還元速度を示すグラフである。

【図4】セレン・テルル泥の苛性ソーダ浸出速度を示すグラフである。

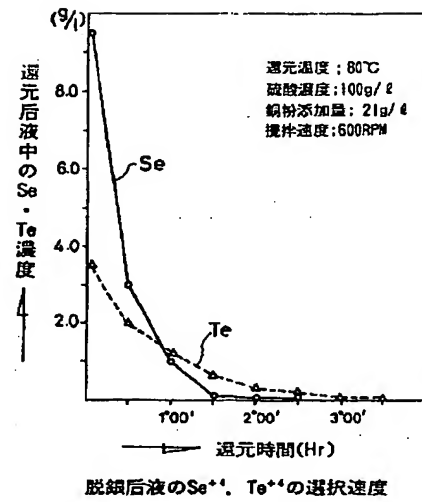
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

